


Method for preparation of 3-chloropropyl-trichlorosilane

Patent Number: US4584395
 Publication date: 1986-04-22
 Inventor(s): PANSTER PETER (DE); MICHEL RUDOLF (DE); BUDER WOLFGANG (BR); KLEINSCHMIT PETER (DE)
 Applicant(s): DEGUSSA (DE)
 Requested Patent: EP0152803, A3
 Application Number: US19850699696 19850208
 Priority Number(s): DE19843404703 19840210
 IPC Classification:
 EC Classification: C07F7/14
 Equivalents: DE3404703, JP60184091

Abstract

A method for the preparation of 3-chloropropyltrichlorosilane is carried out by conversion of trichlorosilane with allylchloride in the presence of a platinum containing polymeric organosiloxane-ammonium compound

containing units represented by the structural formula:  (1) wherein R1, R2 and R3 represent a group of the formula: R5-SiO_{3/2} (2) wherein R5 denotes an alkylene group and the free valences of the oxygen atoms are saturated by silicon atoms of further groups of the formula (2), optionally with incorporation of crosslinking agents, R4 has the same meaning as R1, R2 and R3 or hydrogen, alkyl, cycloalkyl or benzyl, Yx- represents PtX₄²⁻ or PtX₆²⁻ (X is Cl or Br) and can also be an inorganic 1 to 3 functional anion of a protonic acid which yields stable salts with amine bases or the hydroxy group, and x is a number from 1 to 3.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2





Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 152 803
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 85100761.7

Int. Cl. 4: C 07 F 7/14

Anmeldetag: 25.01.85

Priorität: 10.02.84 DE 3404703

Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft,
Weissfrauenstrasse 9, D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 28.08.85
Patentblatt 85/35

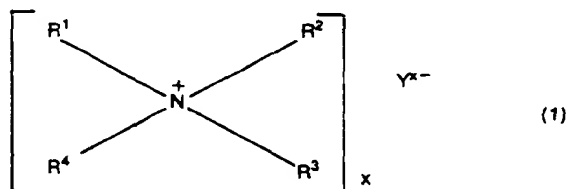
Erfinder: Panster, Peter, Dr., Im Lochseiff 8,
D-6458 Rodenbach (DE)
Erfinder: Michel, Rudolf, Josefstrasse 36,
D-6464 Freigericht (DE)
Erfinder: Buder, Wolfgang, Dr. Lot. Pedra do
Sal/Itapoan, Rua do Lagarto Azul No.1000,
40.000 Salvador - Bahia (BR)
Erfinder: Kleinschmitt, Peter, Dr., Wildaustasse 19,
D-6450 Hanau 9 (DE)

Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH FR GB IT LI NL

Verfahren zur Herstellung von 3-Chlorpropyltrichlorsilan.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-Chlorpropyltrichlorsilan durch Umsetzung von Trichlorsilan mit Allylchlorid in Gegenwart einer Platin-haltigen polymeren Organosiloxan-Ammoniumverbindung aus Einheiten

sches, 1- bis 3-wertiges Anion einer mit Aminbasen stabile Salze bildenden Protonensäure oder die Hydroxylgruppe steht und x eine Zahl von 1 bis 3 sein kann.



In der R¹, R² und R³ für eine Gruppe

R⁵-SiO_{3/2} (2)

stehen, wobei R⁵ eine Alkylengruppierung ist und die freien Valenzen der Sauerstoffatome durch Siliciumatome weiterer Gruppen (2), gegebenenfalls unter Einbau von Vernetzern, abgesättigt sind, R⁴ die Bedeutung von R¹, R², R³ oder von Wasserstoff, einer Alkyl-, Cycloalkyl- oder Benzylgruppe hat, Y^{x-} für PtX₆²⁻ oder PtX₆²⁻ (X = Cl oder Br) und für ein anorgani-

ACTORUM AG

1

5 D e g u s s a Aktiengesellschaft
 Weißfrauenstraße 9, 6000 Frankfurt/Main

10 Verfahren zur Herstellung von 3-Chlor-
 propyltrichlorsilan

15

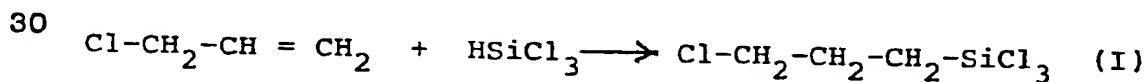
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
3-Chlorpropyltrichlorsilan, nach dem dieses wichtige
Zwischenprodukt in hoher Ausbeute, unter Einsatz ver-
gleichsweise geringen Trichlorsilan-Überschusses und
20 unter stark reduziertem Anfall von unerwünschten Si-hal-
tigen Nebenprodukten erhalten werden kann. Das erfindungs-
gemäße Verfahren beinhaltet den Einsatz von neuen, in der
parallel eingereichten Patentanmeldung
(wird nach Vorliegen des Aktenzeichens ergänzt) näher be-
25 schriebenen Hydrosilylierungskatalysatoren, die unter den
gewählten Bedingungen eine selektive Hydrosilylierung von
allylischen Doppelbindungen und damit die bevorzugte Bil-
dung des gewünschten Produktes ermöglichen.

30 3-Chlorpropyltrichlorsilan ist ein wichtiges technisches
Zwischenprodukt in der Organosilanchemie. Durch Vereste-
rung der Si-Cl-Funktionen mit Alkoholen und gegebenenfalls
durch Substitutionsreaktionen an der C-Cl-Einheit können
aus dieser Verbindung weitere wichtige Organosilane, z. B.
35 das Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan, erhalten werden,

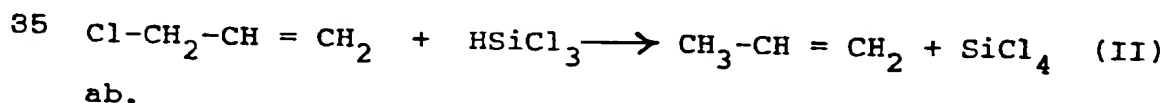
- 1 die überwiegend als Haftvermittler zwischen anorganischen und organischen Polymersystemen eingesetzt werden.

5 Nach den gängigen technischen Verfahren erfolgt die Herstellung von 3-Chlorpropyltrichlorsilan durch Anlagerung von Trichlorsilan an Allylchlorid in Gegenwart von Hydrosilylierungskatalysatoren aus elementarem Platin, das auf einen Kohlenstoffträger aufgebracht ist (vgl. US-P 2,637,738; DE-PS 20 12 229; DE-PS 28 15 316) oder aus einer löslichen
10 Platinverbindung, im einfachsten Falle z. B. $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (vgl. DE-OS 28 51 456, CS-PS 187 167, US-P 4,292,433; US-P 4,292,434; DE-AS 11 87 240; DE-PS 11 65 028).

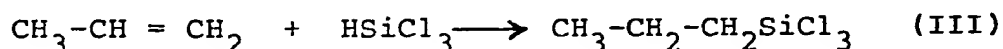
15 Während die heterogenen Katalysatorsysteme beim technischen Einsatz die Vorteile der leichten Abtrennbarkeit und Recyclierbarkeit besitzen und das wertvolle Platin leichter zurückgewinnen lassen, sind die homogen eingesetzten Pt-Katalysatoren etwas aktiver, auch geringfügig selektiver und besser reproduzierbar herzustellen. Ihre
20 Abtrennung aus dem Reaktionsmedium und die Rückgewinnung des Platins ist jedoch aufwendig und problematisch. Allen Hydrosilylierungskatalysatoren, die bisher zur Addition von Trichlorsilan an Allylchlorid eingesetzt wurden, ist jedoch gemeinsam, daß sie neben dem gewünschten Produkt
25 3-Chlorpropyltrichlorsilan stets auch beträchtliche Mengen an dem unerwünschten Nebenprodukt Propyltrichlorsilan bilden, denn neben der Hydrosilylierungsreaktion nach Gleichung (I)



läuft hier mit einem Anteil von 25 - 30 Mol % auch eine Reduktion des Allylchlorids zu Propen gemäß Gleichung (II)



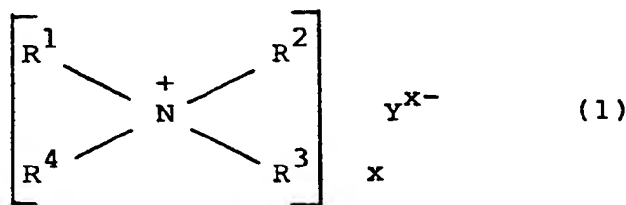
1 Aufgrund der geringen Selektivität der bisher bekannten
Hydrosilylierungskatalysatoren in bezug auf die Hydrosi-
lylierung der allylischen Doppelbindung, reagiert das ge-
5 bildete Propen sofort in Konkurrenz zu Allylchlorid mit
vorhandenem Trichlorsilan unter Bildung von Propyltrichlor-
silan gemäß Gleichung (III).



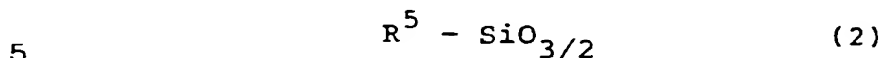
10 Als Konsequenz dieser geringen Selektivität wird, um eine
vollständige Abreaktion des eingesetzten Allylchlorids zu
erzielen, stets ein Überschuß von mindestens 25 - 30 Mol %
Trichlorsilan benötigt und es fällt neben dem noch verwert-
15 baren Siliciumtetrachlorid das häufig nicht oder nur schwer
verwertbare Propyltrichlorsilan an.

Es konnte nun ein neues Hydrosilylierungsverfahren gefun-
den werden, nach dem das gewünschte Produkt 3-Chlorpropyl-
20 trichlorsilan in hoher Ausbeute, unter Einsatz eines nur
geringen Trichlorsilan-Überschusses und unter stark ver-
ringertem Anfall des unerwünschten Nebenprodukts Propyl-
trichlorsilan sowie unter vergleichsweise geringer Bildung
von Siliciumtetrachlorid erhalten werden kann.

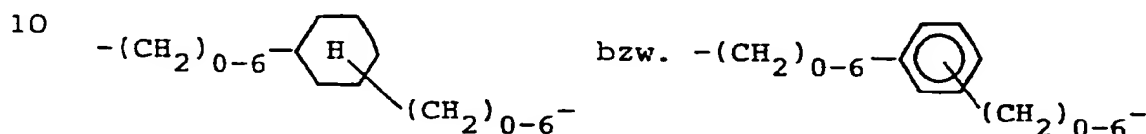
25 Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß Trichlor-
silan und Allylchlorid miteinander in Gegenwart einer
Platin-haltigen polymeren Organosiloxan-Ammoniumverbindung,
bestehend aus Einheiten der allgemeinen Formel



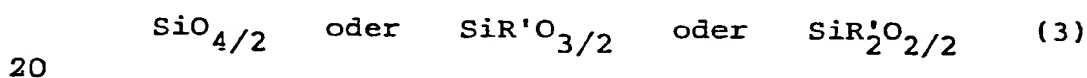
1 umgesetzt werden, wobei R^1 , R^2 und R^3 für eine Gruppe der
allgemeinen Formel (2) stehen,



in der R^5 wiederum für eine lineare oder verzweigte Alkyl-
lengruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, eine Cycloalkylengruppe
mit 5, 7 oder 8 C-Atomen oder für Einheiten

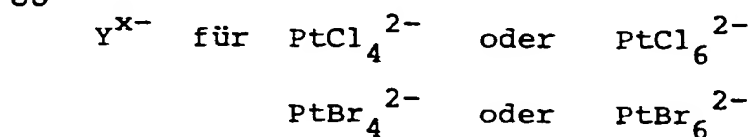


steht, R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sein können
15 und die freien Valenzen der Sauerstoffatome entweder
durch Siliciumatome weiterer Gruppen der Formel (2) und/
oder durch vernetzende Brückenglieder der Formeln



abgesättigt sind, wobei R' für eine Methyl- oder Ethyl-
gruppe steht und das Verhältnis zwischen den Siliciumato-
men in Formel (2) zu den Siliciumatomen der Brückenein-
heiten nach Formeln (3) von 1 : 0 bis 1 : 10 betragen
25 kann,

R^4 denselben Bedeutungsumfang haben kann wie R^1 , R^2 und
 R^3 oder für Wasserstoff, eine 1 bis 10 C-Atome enthaltende
lineare oder verzweigte Alkylgruppe, eine 5 bis 8 C-Atome
enthaltende Cycloalkyl- oder die Benzylgruppe steht,



35 und für ein anorganisches, 1- bis 3-wertiges Anion einer

1 anorganischen Protonensäure, die mit Aminbasen stabile
Salze zu bilden imstande ist, oder die Hydroxygruppe
steht und

x eine Zahl von 1 bis 3 bedeutet.

5

Im Polymerverband können verschiedene Einheiten nach Formel (1) nebeneinander vorliegen, sofern sich dies hinsichtlich der katalytischen Eigenschaften als vorteilhaft erweist.

10

Typische Beispiele für anorganische 1- bis 3-wertige Anionen, die neben den komplexen Anionen des Platins in der polymeren Organosiloxan-Ammoniumverbindung vorliegen können, sind Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat, Nitrat, Phosphat oder Carbonat. Das molare Verhältnis zwischen den komplexen Anionen des Platins und diesen anorganischen Anionen bzw. Hydroxid kann 1 : 0 bis 1 : 50 betragen, besonders bevorzugt ist jedoch unter dem Gesichtspunkt der Erzielung einer möglichst hohen Aktivität und Selektivität ein Verhältnis von 1 : 0 bis 1 : 10.

20

Der Einbau der Silicium-haltigen Vernetzer dient einer Steuerung der Platindichte im Feststoff sowie einer Steuerung der spezifischen Oberfläche, mit der wiederum Einfluß auf die Aktivität und Selektivität des Katalysators genommen werden kann.

25

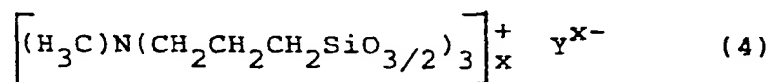
Nach einer vorzugsweisen Ausführungsform der Erfindung sind bei dem verwendeten Katalysator nach Formel (1) R^1 , R^2 und R^3 miteinander identisch und R^4 ist gleich Methyl.

30

Besondere Vorteile bezüglich der Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien und der stofflichen Eigenschaften der beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren liegen bei Verbindungen, aufgebaut aus Polymereinheiten

35

1 der Formel



5 vor, in der Y^{x-} für PtCl_4^{2-} und für Chlorid steht, und die
freien Valenzen der Si-ständigen Sauerstoffatome entweder
durch Siliciumatome weiterer Gruppen der Formel (4) und/
oder durch vernetzende Brückenglieder der Formel $\text{SiO}_{4/2}$
abgesättigt sind, wobei das Verhältnis zwischen den Si-
10 Atomen in (4) zu den Si-Atomen der Brückenglieder $\text{SiO}_{4/2}$
von 1 : 0,1 bis 1 : 10 betragen kann.

Die Platinkonzentration im Feststoff kann theoretisch
wenige ppm bis über 20 Gew.% hinaus betragen; für den
15 praktischen Einsatz erweist sich jedoch ein Pt-Gehalt von
2 - 20 Gew.% als vorteilhaft.

Obwohl die verwendeten Hydrosilylierungskatalysatoren
nach Formel (1) prinzipiell auch als Festbettkontakt,
20 z. B. im Schlaufenreaktor, eingesetzt werden können, ge-
stattet das erfindungsgemäße Verfahren mit Vorteil ihre
Verwendung als Suspensionskatalysator, wobei der Kataly-
sator in der bewegten flüssigen Phase des Gemisches der
25 Reaktionskomponenten, bestehend im wesentlichen aus Chlor-
propyltrichlorsilan, Siliciumtetrachlorid und geringen
Mengen Propyltrichlorsilan und/oder den Ausgangskomponenten
Trichlorsilan und Allylchlorid, eingesetzt wird. Diese
Verfahrensweise hat den Vorteil, daß der Katalysator in
30 relativ feinteiliger Form angewandt werden kann und Diffu-
sionsprobleme vermieden werden, was wiederum der Kataly-
satoraktivität zugute kommt. Daneben begünstigt der Ein-
satz als Suspensionskatalysator die von Hause aus schon
gegebene hohe Selektivität der nach dem erfindungsgemäßen
35 Hydrosilylierungsverfahren zu verwendenden Katalysatoren

1 in der Weise, daß das in der gleichzeitig ablaufenden
Nebenreaktion gebildete Propen sofort nach seiner Bildung
aus der Lösung entweichen kann und durch die kurze Ver-
weilzeit in Lösung kaum Gelegenheit erhält, mit gleich-
5 zeitig anwesendem Trichlorsilan weiter zu dem unerwünschten
Nebenprodukt Propyltrichlorsilan zu reagieren. Die Anwen-
dung von Überdruck ist somit nicht erforderlich, obwohl
Überdruck aufgrund der hohen Selektivität der verwendeten
Katalysatoren prinzipiell anwendbar ist.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren kann prinzipiell ohne we-
sentlichen Einfluß auf die Produktbildung kontinuierlich
oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Im Hinblick
auf eine rationelle technische Praktizierung mit großen
15 Mengendurchsätzen erweist sich jedoch die kontinuierliche
Verfahrensweise als überlegen. Dabei muß aber darauf geach-
tet werden, daß für eine quantitative Umsetzung der Aus-
gangskomponenten Trichlorsilan und Allylchlorid zum ge-
wünschten Produkt 3-Chlorpropyltrichlorsilan eine ausrei-
20 chende Verweilzeit gegeben ist.

In der Praxis gestaltet sich diese kontinuierliche Betriebs-
weise am einfachsten so, daß der Katalysator in dem Ge-
misch der bereits vorstehend genannten Reaktionskomponen-
25 ten nach üblichen Techniken, z. B. durch Rühren, bewegt
wird und die beiden Ausgangskomponenten gleichzeitig, jede
für sich oder bereits vorgemischt, zu dieser Mischung zu-
dosiert werden. Parallel zur Zudosierung wird an einer
geeigneten Stelle des Reaktors, evtl. unter Zwischenschalt-
30 tung einer zur Abtrennung des Katalysators geeigneten Vor-
richtung die Produktmischung aus dem Reaktor abgezogen.
Das freigesetzte Propen läßt man über einen Kühler ent-
weichen, der am besten mit Kühlsole mit einer Temperatur
von $< 0^{\circ} \text{C}$ gekühlt wird; es kann dann einer weiteren Ver-
35 wendung zugeführt werden.

1 Im Hinblick auf die Erzielung eines möglichst hohen Durch-
satzes ist es vorteilhaft, die Umsetzung von Trichlorsilan
und Allylchlorid zu 3-Chlorpropyltrichlorsilan bei erhöhter
Temperatur, vorzugsweise etwa bei Rückflußtemperatur der
5 Reaktionsmischung, d. h. zwischen etwa 70 bis 130° C, vor-
zunehmen. Eine hohe Rückflußtemperatur der Reaktionsmi-
schung ist das Kennzeichen einer hohen Katalysatorselekti-
vität und eines hohen Umsetzungsgrades, sofern keiner der
Reaktionspartner in größerem Überschuß eingesetzt wird.

10

Um eine vollständige Abreaktion des Allylchlorids zu er-
reichen, ist auch beim erfindungsgemäßen Verfahren ein
geringer Überschuß an Trichlorsilan erforderlich. Dieser
notwendige Überschuß beträgt 5 - 20 Mol % und liegt damit
15 deutlich niedriger als im Fall bisher bekannter Verfahren.

Der Einsatz als Suspensionskatalysator hat bei kontinuier-
lichem Betrieb gegenüber dem Einsatz als Festbettkataly-
sator weiterhin den Vorteil, daß eine Teilausschleusung
20 verbrauchten Katalysators und das Einbringen von frischem
Katalysator ohne Unterbrechung des Betriebs möglich ist.

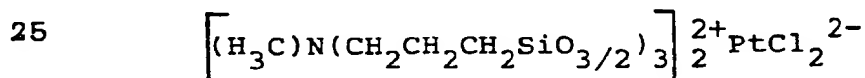
Dieser vorteilhafte Einsatz einer Suspension ist nur bei
Verwendung der in dem erfindungsgemäßen Verfahren anzu-
25 wendenden Katalysatoren möglich, denn nur diese besitzen
die notwendige Abriebbeständigkeit, um einen störungsfreien
Betriebsablauf zu gewährleisten und nur in ihrem Fall liegt
eine so hohe Konzentration an Platin vor, daß der kataly-
tisch aktive Feststoffanteil in der Suspension relativ
30 niedrig gehalten werden kann und trotzdem ein hoher Durch-
satz erzielbar ist. Die Verwendung eines der üblichen
Hydrosilylierungskatalysatoren mit einer Konzentration von
max. 1 - 2 % Pt auf Kohle als Suspensionskatalysator ist
im technischen Maßstab wegen des hohen Kohleabriebs und
35 damit verbundenen Pt-Verlustes und wegen der erforderlichen

- 1 hohen Feststoffkonzentration im Reaktionsmedium nur be-
 dingt möglich. Deren üblicher Einsatz als Festbettkataly-
 sator unterstützt keineswegs die ohnehin nicht sehr hohe
 Selektivität dieser Vertreter, so daß das freigesetzte
 5 Propen nahezu vollständig zu dem unerwünschten Nebenprodukt
 Propyltrichlorsilan abreagiert.

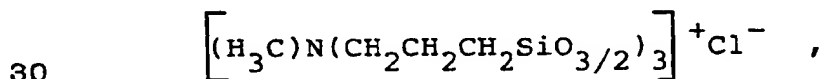
Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbei-
 spielen unter Berücksichtigung der grundsätzlich wichtig-
 10 sten Katalysatortypen weiter erläutert.

Beispiel 1

- 15 Ein 2 l-Vierhalskolben, bestückt mit einem Innenthermome-
 ter, einem KPG-Rührer, einem Flüssigkeitseinlauf, einem
 durch eine Fritte versperrten Flüssigkeitsablauf und einem
 mit Kühlsole von -25° C gekühlten Intensiv-Rückflußkühler,
 der oben mit einem Gasauslaß versehen war, wurde mit 1,5 l
 20 3-Chlorpropyltrichlorsilan und 37,4 g eines Hydrosilylie-
 rungskatalysators versetzt. Letzterer bestand aus einer
 Platin-haltigen polymeren Organosiloxan-Ammoniumverbin-
 dung mit Einheiten der Formel



und Einheiten der Formel



- einem Pt-Gehalt von 10,7 Gew.% und einer Korngröße von
 0,05 - 0,2 mm. Durch Beheizen mit einem Heizpilz wurde
 die Temperatur der Mischung auf ca. 100° C und die Rührge-
 schwindigkeit des KPG-Rührers auf ca. 60 U/min. eingestellt.
 35

1 Mit Hilfe einer Dosierpumpe wurde nun aus einem Vorrats-
gefäß mit einer stündlichen Leistung von 200 ml/h ein
Allylchlorid/Trichlorsilan-Gemisch, das ein Molverhältnis
von 1,0 : 1,1 aufwies, in den Reaktionskolben eindosiert,
5 wobei gleichzeitig auf der gegenüberliegenden Seite des
Gefäßes das Produktgemisch über die eingebaute Fritte, die
den Katalysator zurückhielt, ausgetragen wurde. Das gebil-
dete Propen konnte über den Kopf des Intensivkühlers aus
dem Reaktorsystem entweichen und gelangte über ein Ab-
10 tauchgefäß, das mit Weißöl gefüllt war, zunächst in eine
Gasbürette und von hier über eine mit 2n-NaOH gefüllte
Waschflasche ins Freie. Im Verlauf der zunächst erfolgen-
den Gleichgewichtseinstellung wurde die Temperatur im
Reaktor stets so reguliert, daß die Mischung leicht siedete.
15 Nach 30 Stunden Betriebsdauer lag die Siedetemperatur bei
106° C und es erfolgte über einen Zeitraum von 3 Stunden
eine genaue Probenahme: Danach betrugen der Durchsatz an
Produktgemisch 205 g/h und die Propenbildung ca. 0,17 Mol/h.
Gemäß einer gaschromatographischen Untersuchung setzte
20 sich die Produktmischung wie folgt zusammen:

	2,6 Gew.% Trichlorsilan
	0,3 Gew.% Allylchlorid
25	17,6 Gew.% SiCl ₄
	3,8 Gew.% Propyltrichlorsilan
	74,5 Gew.% Chlorpropyltrichlorsilan
	1,2 Gew.% sonstige Bestandteile

30 Demzufolge erlaubt die Grundselektivität des eingesetzten
Katalysators eine Bildung des gewünschten Produktes 3-Chlor-
propyltrichlorsilan zu 77,2 %. Dieser Wert entspricht damit
auch in etwa der Ausbeute an Chlorpropyltrichlorsilan, be-
zogen auf eingesetztes Allylchlorid. Das in der Nebenreak-
35 tion gebildete Propen konnte den Analysen zufolge zu rund
80 % aus dem Reaktionsgemisch entweichen.

1 Nach 80 Stunden Betriebsdauer wurde bei gleicher stündlicher Leistung wiederum eine Probenahme durchgeführt. Diesmal setzte sich die Produktmischung wie folgt zusammen:

5 2,5 Gew.% Trichlorsilan
 0,2 Gew.% Allylchlorid
 18,3 Gew.% SiCl_4
 3,6 Gew.% Propyltrichlorsilan
 73,8 Gew.% Chlorpropyltrichlorsilan
10 1,6 Gew.% sonstige Bestandteile

Die Selektivität zu 3-Chlorpropyltrichlorsilan betrug jetzt 76,4 %. Das in der Nebenreaktion gebildete Propen konnte zu über 81 % aus dem Reaktionsgemisch entweichen.
15 Der verwendete Katalysator zeigte auch nach dieser Zeit keine bedeutenden Abrieberscheinungen.

In einem Vergleichsversuch wurde ein herkömmlicher Platin/Kohle-Hydrosilylierungskatalysator unter analogen Bedingungen wie der vorstehend genannte Katalysator eingesetzt.
20 Nach Einstellung des Gleichgewichts ergab eine GC-Analyse des Produktgemisches folgende Zusammensetzung:

 0,0 Gew.% Trichlorsilan
 1,2 Gew.% Allylchlorid
25 18,1 Gew.% SiCl_4
 12,5 Gew.% Propyltrichlorsilan
 63,6 Gew.% Chlorpropyltrichlorsilan
 4,6 Gew.% sonstige Bestandteile

30 Die Selektivität zu 3-Chlorpropyltrichlorsilan betrug in diesem Fall nur 73,8 %. Nur 34 % des gebildeten Propens konnten aus dem Reaktionsgemisch entweichen und dies auch nur deshalb, weil kein Trichlorsilan mehr zur Hydrosilylierung zur Verfügung stand. Auch ein deutlich höherer Prozentsatz der Ausgangsverbindung Allylchlorid verblieb nun
35

1 unreagiert im Produktgemisch und der Katalysatorabrieb
war nach einiger Zeit so beträchtlich, daß in diesem Fall
kein technischer Dauerbetrieb nach diesem Konzept möglich
ist.

5

Beispiel 2

Unter analogen Bedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben
10 wurde eine Reihe weiterer Platin-haltiger Organopolysilo-
xan-Ammoniumverbindungen als Katalysatoren bei der Tri-
chlorsilan-Addition an Allylchlorid eingesetzt. Die dabei
erzielten Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle aufge-
führt.

15

20

25

30

35

35	30	25	20	15	10	5	1
Tabelle							
	Polymereinheiten Katalysator			Pt Gew. %	Menge (g)	Mol-Verh. Allylchlorid $\frac{\text{H}_2\text{SiCl}_3}{\text{H}_2\text{SiCl}_3}$	Leistung g Produktgem. h
Beisp. 2	$\left[\text{H}_3\text{C} \right] \text{N} (\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiO}_3/2)^- \left[\text{CH}_2 \right]_2^+ \text{PtCl}_4^{2-} \cdot 2\text{SiO}_2$ $+ \left[\text{H}_3\text{C} \right] \text{N} (\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiO}_3/2)^- \left[\text{CH}_2 \right]_3^+ \text{Cl}^-$			9,72	21,88	1 : 1,05	167
Beisp. 3	$\left[\text{H}_3\text{C} \right]_2 \text{CH} \text{CH}_2 \text{N} \left[\text{CH}_2 \right]_8 \text{SiO}_3/2^+ \left[\text{CH}_2 \right]_2^+ \text{PtCl}_6^{2-}$ $+ \left[\text{H}_3\text{C} \right]_2 \text{CH} \text{CH}_2 \text{N} \left[\text{CH}_2 \right]_8 \text{SiO}_3/2^+ \left[\text{CH}_2 \right]_3^+ \text{SO}_4^{2-}$			1,52	28,5	1 : 1,1	52
Beisp. 4	$\left[\text{N} (\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiO}_3/2)^- \right]_2^+ \text{PtCl}_4^{2-}$ $+ \left[\text{N} (\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiO}_3/2)^- \right]_4^+ \text{Cl}^-$			4,25	23,53	1 : 1,2	60
Beisp. 5	$\left[\text{H}_3\text{C} \right] \text{N} (\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiO}_3/2)^- (\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SiO}_3/2)^- \left[\text{CH}_2 \right]_2^+ \text{PtCl}_6^{2-} \cdot 3 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}_2$			10,5	9,52	1 : 1,1	96
Beisp. 6	$\left[\text{HN} (\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiO}_3/2)^- \right]_2^+ \text{PtCl}_6^{2-} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{N} (\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiO}_3/2)^- \cdot \text{SiO}_2$			9,3	21,51	1 : 1,1	220
Beisp. 7	$\left[\text{H}_3\text{C} \right] \text{N} \left[\text{CH}_2 \right]_{10} \text{SiO}_3/2^+ \left[\text{CH}_2 \right]_3^+ \text{PtBr}_4^{2-}$			11,2	17,7	1 : 1,15	80

1
5
10
15
20
25
30
35

Fortsetzung Tabelle

Produktgemisch-Zusammensetzung						selekt.* (%)	Propen-** Freisetzung (%)
HSiCl ₃ (Gew.%)	C ₂ H ₅ Cl (Gew.%)	SiCl ₄ (Gew.%)	C ₂ H ₅ SiCl ₃ (Gew.%)	Cl-C ₂ H ₆ -SiCl ₃ (Gew.%)	Sonst. (Gew.%)		
-	-	19,5	6,3	74,0	0,2	75,3	69
3,1	0,2	18,0	3,7	74,2	0,8	76,8	80
4,9	0,3	16,9	2,9	73,7	1,3	77,8	84
2,8	0,1	18,1	3,2	74,8	1,0	76,8	83
2,9	-	17,0	4,6	74,6	0,9	77,9	74
3,8	0,2	19,2	2,6	73,8	0,4	75,5	87

* Selektivität der Bildung von Chlorpropyltrichlorsilan

** Anteil des freigesetzten Propen an insgesamt intermediär gebildetem Propen

1

5

D e g u s s a Aktiengesellschaft
 Weißfrauenstraße 9, 6000 Frankfurt/Main

10

Verfahren zur Herstellung von 3-Chlor-
 propyltrichlorsilan

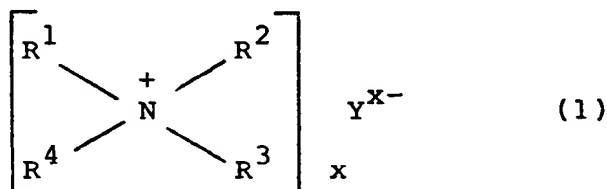
15

Patentansprüche

20

1. Verfahren zur Herstellung von 3-Chlorpropyltrichlor-
 silan, dadurch gekennzeichnet, daß Trichlorsilan und
 Allylchlorid miteinander in Gegenwart einer Platin-
 haltigen polymeren Organosiloxan-Ammoniumverbindung,
 bestehend aus Einheiten der allgemeinen Formel

25



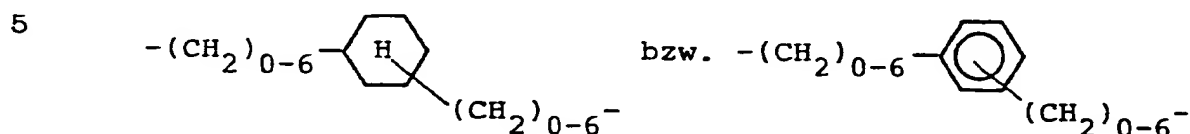
30

umgesetzt werden, wobei R^1 , R^2 und R^3 für eine Gruppe
 der allgemeinen Formel

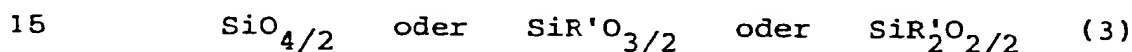
35



1 stehen, in der R^5 für eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, eine Cycloalkylengruppe mit 5, 7 oder 8 C-Atomen oder für Einheiten

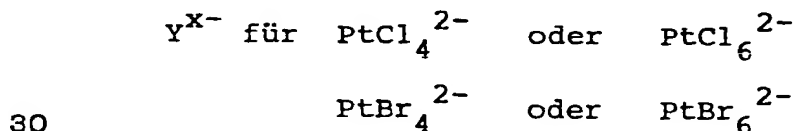


steht, R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sein können und die freien Valenzen der Sauerstoffatome entweder durch Siliciumatome weiterer Gruppen der Formel (2) und/oder durch vernetzende Brückenglieder der Formeln



abgesättigt sind, wobei R' für eine Methyl- oder Ethylgruppe steht und das Verhältnis zwischen den Siliciumatomen in Formel (2) zu den Siliciumatomen der Brückeneinheiten nach Formeln (3) von 1 : 0 bis 1 : 10 betragen kann,

25 R^4 denselben Bedeutungsumfang haben kann wie R^1 , R^2 und R^3 oder für Wasserstoff, eine 1 bis 10 C-Atome enthaltende lineare oder verzweigte Alkylgruppe, eine 5 bis 8 C-Atome enthaltende Cycloalkyl- oder die Benzylgruppe steht,



und für ein anorganisches, 1- bis 3-wertiges Anion einer anorganischen Protonensäure, die mit Aminbasen stabile Salze zu bilden imstande ist, oder die Hydroxygruppe steht und

35 x eine Zahl von 1 bis 3 bedeutet.

- 1 2. Verfahren zur Herstellung von 3-Chlorpropyltrichlor-
silan nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
das molare Verhältnis zwischen den komplexen Anionen
des Platins und den anorganischen, 1- bis 3-wertigen
5 Anionen bzw. der Hydroxidgruppe 1: 0 bis 1 : 10 betra-
gen kann.
3. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß R^1 , R^2 und R^3 miteinander identisch
10 sind und R^4 gleich Methyl ist.
4. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß Trichlorsilan und Allylchlorid mitein-
ander in Gegenwart einer Platin-haltigen Organosiloxan-
15 Ammoniumverbindung, bestehend aus Einheiten der Formel
- $$\left[(\text{H}_3\text{C})\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})_3 \right]_x^+ \text{Y}^{x-} \quad (4)$$
- 20 umgesetzt werden, wobei Y^{x-} für PtCl_4^{2-} und für
Chlorid steht, und die freien Valenzen der Si-ständi-
gen Sauerstoffatome entweder durch Siliciumatome wei-
terer Gruppen der Formel (4) und/oder durch vernetzen-
de Brückenglieder der Formel $\text{SiO}_{4/2}$ abgesättigt sind,
25 wobei das Verhältnis zwischen den Si-Atomen in (4) zu
den Si-Atomen der Brückenglieder $\text{SiO}_{4/2}$ von 1 : 0,1
bis 1 : 10 betragen kann.
5. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der Platin-Gehalt der polymeren Organo-
30 siloxan-Ammoniumverbindung 2 bis 20 Gew.% beträgt.
6. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die polymere Platin-haltige Organo-
35 siloxan-Ammoniumverbindung als Suspensionskatalysator
eingesetzt wird.

- 1 7. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Umsetzung von Trichlorsilan mit
Allylchlorid bei Normaldruck erfolgt, wobei man das
in der Nebenreaktion gebildete Propen aus der Reakti-
5 onssuspension über einen Kühler entweichen läßt.
8. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekenn-
zeichnet, daß es kontinuierlich durchgeführt wird.
- 10 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekenn-
zeichnet, daß Trichlorsilan und Allylchlorid in einem
Temperaturbereich von 70 bis 130° C umgesetzt werden.
- 15 10. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der verwendete Überschuß an Trichlor-
silan gegenüber Allylchlorid 5 bis 20 Mol % beträgt.

20

25

30

35

